

423/230

昭49



⑬ 日本国特許庁

# 公開特許公報

特許願 2  
47 9 19

①特開昭 49 51189

④公開日 昭49.(1974) 5.17

BEST AVAILABLE COPY

24779W 15	E36 103	MATU 19 09 72
MATSUSHITA ELEC IND CO		74 9051 189
19 09 72 JA 094298 (17 05 74)		
(Slaked) lime compsn as carbon dioxide absorbent - consists of pelletised, dried mixt. contg. alkali metal hydroxide		
E31-N5, E31-D1.		2 105
<p>Ca(OH)<sub>2</sub> and/or CaO is mixed with alkali metal hydroxide and water and the resulting mixt. is pelletised and dried to obtain an absorbent having improved absorptive capacity for CO<sub>2</sub>. The CO<sub>2</sub> absorbent is esp. useful for removing CO<sub>2</sub> from air for fuel cell or air cell. In an example, 3.5 kg Ca(OH)<sub>2</sub> and 500 LiOH were added to 1.1 l. water and the resulting mixt. was pelletised and dried in N stream at 105° for 20 hr. to obtain powdery, porous absorbent (sp. surface 37 m<sup>2</sup>/g. The av. CO<sub>2</sub> absorptivity of the absorbent was 82%, compared to 53 for the conventional one</p>		

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

炭酸ガス吸収剤の製造法

### 2. 特許請求の範囲

水酸化カルシウム、酸化カルシウムまたはそれらの混合物にアルカリ金属水化物と水分とを加えて成形し乾燥する工程と、その粒子を乾燥させる工程とからなることを特徴とする炭酸ガス吸収剤の製造法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は空気中の気体中に含まれている炭酸ガスを吸収除去する炭酸ガス吸収剤の製造法に関し特に空気を酸化剤とする燃料電池、空気電池等の空気極を有する電池に用い、上記空気極へ供給する空気から炭酸ガスを除去する炭酸ガス吸収剤の製造法に関するものである。

空気極を備えた電池は、空気中の酸素を酸化剤とするため、酸化剤を無炭酸にすることができ、きわめて有用である。またこの電池の電解液としてアルカリ電解液を用いることはよく知られてい

2

る。したがってこの電池の空気極に外部の空気をそのまま供給すると、空気極内部またはその表面で空気中の炭酸ガスとアルカリ電解液とが反応して炭酸塩を生成し、その炭酸塩がそのまま空気極に付着して空気極の多孔構造の中空間を塞ぎ、いわゆる空気極が窒息現象を起し、電池の放電性能を低下させる欠点が生じる。そのためこの炭酸電池、特に燃料電池では空気極へあずる空気吸入路に空気中の炭酸ガスを除去する手段を設け、炭酸ガスを含まない空気が空気極へ供給されるようにするのが好である。

従来、この炭酸ガス除去手段としては固体または液体の炭酸ガス吸収剤を用い、この吸収剤により空気中の炭酸ガスを吸収除去するものが知られている。液体の吸収剤を用いる場合は炭酸ガス吸収剤の吸収剤を元の吸収剤に容易に再生でき、性能面だけを見れば有利であるが、そのためにはポンプを有する高い向流浄化場などの大型付帯設備を必要とし、経費面、小規模量産の面、保守面から好ましくなく、実用にはほとんど用いられて

い、固体の吸収剤を用いる場合は再生ができず吸収能力が低下すると予測してしまわなければならないが、吸収剤自体のコストが一般に低く、全体を小量、頻りにてき吸収剤の大ききものであれば取替えを長期間しなくてもよく経済面、保守の面からも有利である。したがって実用には固体の吸収剤が一般的に使用されている。

従来、この固体吸収剤としては、ソーダライム、または $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{LiOH}$ 等のアルカリ金属水酸化物が知られている。そのうち $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ は $\text{CO}_2$ の吸収と共に $\text{H}_2\text{O}$ を吸収するので潮解が起り、形状となって吸収効率が著しく低下し、これら単独では長期間の使用は無用である。また $\text{LiOH}$ は他の吸収剤と比較して高価すぎ、経済性の面から大きな問題となる。ソーダライムは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaO}$ に $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ の濃溶液を加え、流注して造粒してつくるため、潮解性もなく比較的安価であり、広く用いられているが、形状が塊状で表面積が小さく、内部まで $\text{CO}_2$ が拡散していらず、その上 $10 \sim 20$ 質量%の水分を含有していることから

吸収効率を $80\%$ 以上にすることができなかった。そのためこのソーダライムを燃料電池等の炭酸ガス除去手段として用いた場合、除去手段が大置化し十分に満足できるものではなかった。

本発明の目的は価格が安く炭酸ガス吸収効率も高く、かつ潮解性もなく高い吸収効率を長期間に渡って維持できる炭酸ガス吸収剤、つまり経済面、性能面とも優れた炭酸ガス吸収剤を開発することにある。

そこで本発明者らは水酸化カルシウム、炭化カルシウムはそれらの混合物にアルカリ金属溶液を加えて混練し、ついで造粒して乾燥させることにより、新しい炭酸ガス吸収剤を開発した。この吸収剤は上記目的を十分に満足するものである。

以下、本発明の実施例を図面とともに説明する。

第1図および第2図は積層燃料電池本体を示す。ここでは便宜上そのうちの2個の素電池 $C_1$ 、 $C_2$ についてしか示していない。図において、1は合成樹脂からなる枠状の電極で、その上下部には供給路2および排出路3を設け、内側の中空部を通過

間隔をいた一対の空気管4、4で閉塞して空気管4、4間に空室を形成し、この空室は入口5を有して供給路2と、出口7を有して排出路3と連通している。空気管4は多孔性でその断面内面または内部に図4、4の三相層をつくりそこで電池反応が起る。8は空室内に設けた燃料管である。そして多数個の素電池 $C_1$ 、 $C_2$ ……を供給路2および排出路3がそれぞれ順次的に連通するように組合して積層電池としている。9は隣接する素電池の空気管4、4で形成した空気室で電極1の上下部に切欠形成した吸気口10および排気口11を有して外部へ連通している。そして素電池 $C_1$ 、 $C_2$ ……間は電気的に直列または並列に接続して一対の端電極端子12、13から電気を取出すようにしている。また燃料としてはヒドログラジヒドラートをを用い、これを比重1.3の水酸化カルシウム水溶液からなるアルカリ電解液に溶解させ、燃料含有電解液として電池へ供給する。その燃料含有電解液は供給路2を有して各素電池の入口5から空室に入り、そこで電池反応に供し、

その後出口7から排出路3を有して電極外へ排出される。

第3図は積層燃料電池本体とその付属装置との全体の概要を示す。図において、21は上述した積層燃料電池本体である。22は主タンクで、天部には注入口23を設け、内部には燃料含有アルカリ電解液24を収納している。25は主タンク22内の電解液を電池本体21の供給路へ送る供給チューブ、26は電池本体21で用いられた電解液を主タンク22へ戻らせる戻りチューブ、27は供給チューブ25に設けた循環ポンプである。28はヒドログラジヒドラートを収納した補給タンクで、電圧計30を有する検下チューブ31を介して主タンク22と連通しており、主タンク22内に投入した検出電圧32によって電解液24の燃料濃度を検出し、燃料濃度がある設定値以下になると電圧計30を開いて燃料28を主タンク22内へ補給する。33は電池本体21の吸気口へ連通した炭酸ガス除去装置で、第4図に示すようにその内部には図4の炭酸ガス吸収剤34を入れた

多孔性金属網35を溶融膜(第4図ではA膜)K透過的K膜、電池本体21へ連なるダクト中Kは吸気ファン36を設けている。そして吸気ファン36を駆動させて外部の空気を入口37から吸込み、その空気を上記通路へ通してそこで吸収剤34Kよって空気中の炭酸ガスを吸収除去し、それから電池本体21の吸気口へ送風する。電池本体21内で使用された空気は排気口から排出される。28は電池本体21の隔壁両端子K接続した銅網体で、外部の負荷K接続する端子29,40を有し、上記電圧計30、検出電極32、吸気ファン36とも電気的に接続している。つまり上記三者30,32,28は電池本体21の出力Kよって動作する。この電気配線の状態を点線で示す。

上記吸収剤は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaO}$ 単独または $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{CaO}$ の混合物Kアルカリ金属水酸化物の溶液を加えて溶解し、ついで造粒してから乾燥させたものであり、その具体例を以下K示す。

#### 実施例1(試料a)

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末3.5gK濃度320%の $\text{NaOH}$ 水

溶液1.1lを加える。つまり固形分としては $\text{NaOH}$ が約10重量多となる。それをニーダ式攪拌機で約10分間攪拌混合し、造粒機で造粒した。造粒は上記原料物を外径100mmの板K粉けた60個の径3mmのノズルから押し出し成形し、ノズルからでてきた粒状原料物を5~20mmの長さK切断して造粒した。造粒した原料粒子は乾燥機K入れ、 $\text{N}_2$ ガス雰囲気中で温度105℃Kして20時間乾燥し、水分を完全に除去した。そのためにできた粒子状の吸収剤は多孔性となった。またこの吸収剤は平均表面積が22 $\text{m}^2/\text{g}$ であった。

#### 比較例1(試料d)

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末3.5gK水1.0lを加え、後は実施例1と同様K造粒、乾燥した。

なお上記実施例では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いたが、その代りK $\text{CaO}$ を用いとも同様な効果が得られる。つまり $\text{CaO}$ 粉末Kアルカリ金属水酸化物の溶液を加えた際K $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ となる。

第5図は上記試料a~cおよび従来例としてのソーライムcを用いた場合の $\text{CO}_2$ 吸収率の経時変化を示す。吸収剤としてはそれぞれ3.5g用い、それを30cm×30cm×7mm厚の板に6000 $\text{cm}^2$ の面積K配置した。そして温度25℃での雰囲気中で $\text{CO}_2$ 濃度400ppmの空気を200l/分の割合で送った。この第5図Kもとづき5日間の経過時間をもって平均の吸収効率とし、それを比較すると下表の通りである。

溶液1.1lを加える。つまり固形分としては $\text{NaOH}$ が約10重量多となる。それをニーダ式攪拌機で約10分間攪拌混合し、造粒機で造粒した。造粒は上記原料物を外径100mmの板K粉けた60個の径3mmのノズルから押し出し成形し、ノズルからでてきた粒状原料物を5~20mmの長さK切断して造粒した。造粒した原料粒子は乾燥機K入れ、 $\text{N}_2$ ガス雰囲気中で温度105℃Kして20時間乾燥し、水分を完全に除去した。そのためにできた粒子状の吸収剤は多孔性となった。またこの吸収剤は平均表面積が22 $\text{m}^2/\text{g}$ であった。

#### 実施例2(試料b)

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末3.5gK濃度320%の $\text{KOH}$ 水溶液1.1lを加える。つまり固形分としては $\text{KOH}$ が約8多となる。後は実施例1と同様Kして製造した。この吸収剤は平均表面積が23 $\text{m}^2/\text{g}$ であった。

#### 実施例3(試料c)

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末3.5gK $\text{LiOH}$ 500%を加える。つまり固形分としては $\text{LiOH}$ が11重量多となる。

品名	特性	平均 $\text{CO}_2$ 吸収効率(%)
本発明a		82
" b		81
" c		80
比較例d		70
従来例e		58

この結果から本発明の試料a~cは従来例eK比して $\text{CO}_2$ 吸収効率が30~40%も向上していることがわかる。さらに試料a~cを比較例の試料dと比較しても10~20%も向上しており、このことからアルカリ金属水酸化物( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{LiOH}$ )を添加したことの効果が見える。

つまり本発明の吸収剤は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粒子の周囲K $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{LiOH}$ 等のアルカリ金属水酸化物が吸着していることと、粒子自体が多孔性であることが相まって、高い吸収効率を示している。

第6図は上記試料a~cおよび従来例eを用いた場合および炭酸ガス除去用を用いた場合の電池電圧の経時変化を示す。電池は50セル使用

の120W用ヒドラジオン絶縁電池を用い、放電電流を5A(50mA/cd)とした。電解液は比重1.38KOH水溶液10%を用い、その最低濃度を200%とした。吸収塔はそれぞれ40号用い、空気送風量は200ℓ/分とし、動作濃度を40%とした。この装置でもとづき、電圧が5V以下になるまでの放電日数および放電容量を比較すると下図の通りである。

品名	特性	放電日数	放電容量(Ah)
本発明 a		67	8000
“ b		66	7000
“ c		90	10800
従来例 d		28	3300
微収用なし		13	1500

この結果から本発明によれば従来例に比して放電容量が約2~3倍向上することがわかる。

以上のように本発明によれば、炭酸ガス吸収効率が高く、しかもその高い吸収効率を長期間に渡って維持でき、しかもコストも低い炭酸ガス除去

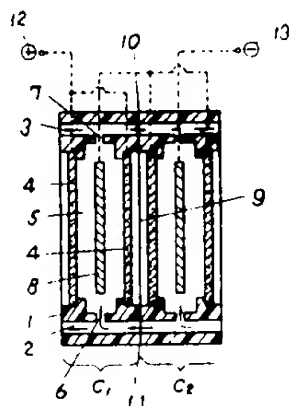
装置を得ることができる。特にこの炭酸ガス吸収塔を空気を酸化剤とする電池に用いることにより、放電性能を有効に、かつ経済的に向上させることができる。またこの炭酸ガス除去装置は空気の気体を浄化するに当たっても有効に利用できる。

## ▲、装置の構成を説明

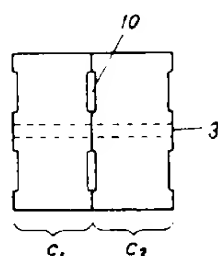
第1図は絶縁電池の炭酸ガス吸収塔を示す断面図、第2図は同上断面図、第3図は絶縁電池全体を示す断面図、第4図は本発明の一実施例により得た炭酸ガス吸収塔を用いた炭酸ガス除去装置の断面図、第5図はそのCO<sub>2</sub>吸収塔の動作状態を示す図、第6図は電池の放電電圧の動作状態を示す図である。

代理人の氏名 弁護士 中 尾 敏 男 ほか1名

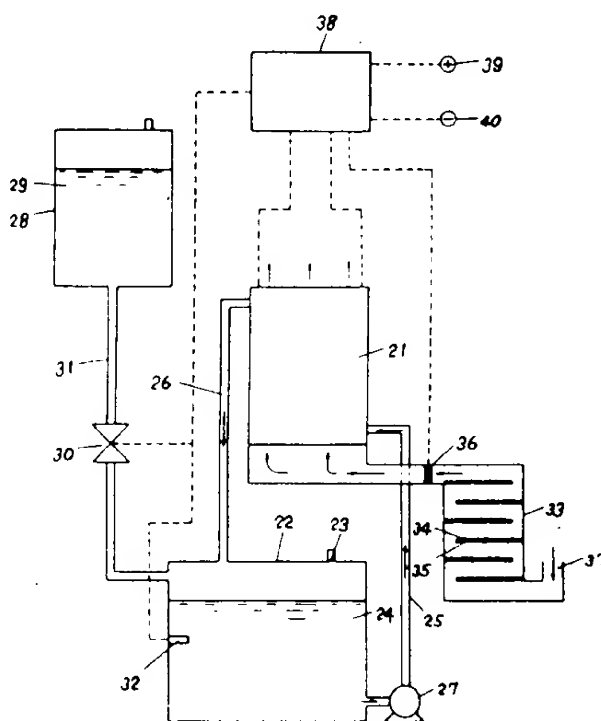
第 1 図



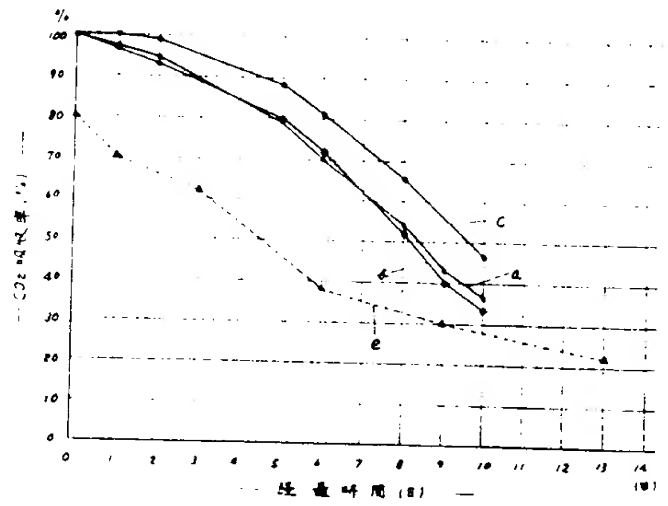
第 2 図



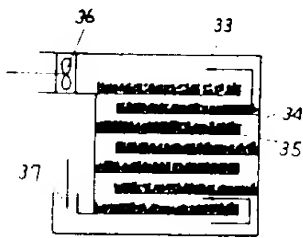
第 3 図



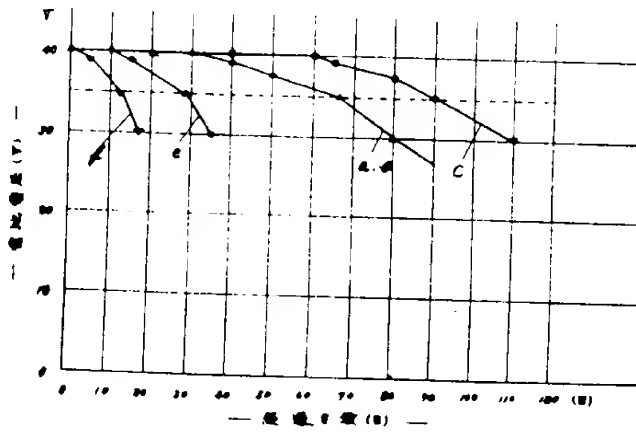
第 5 図



第 4 図



第 6 図



6 前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者

住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社内
住 所	同 所
氏 名	山 本 昌 雄

(2) 代理人

住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社内
	(6152) 弁護士 栗 野 重 孝